

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-234345

(P2001-234345A)

(43) 公開日 平成13年8月31日 (2001.8.31)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

フィート (参考)

C 2 3 C 16/44

C 2 3 C 16/44

J 4 G 0 7 7

C 3 0 B 25/02

C 3 0 B 25/02

Z 4 K 0 3 0

H 0 1 L 21/205

H 0 1 L 21/205

5 F 0 4 5

21/31

21/31

B

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願2000-54424(P2000-54424)

(22) 出願日

平成12年2月25日 (2000.2.25)

(71) 出願人 000004260

株式会社デンソー

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72) 発明者 杉浦 和彦

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会

社デンソー内

(72) 発明者 水谷 厚司

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会

社デンソー内

(74) 代理人 100100022

弁理士 伊藤 洋二 (外2名)

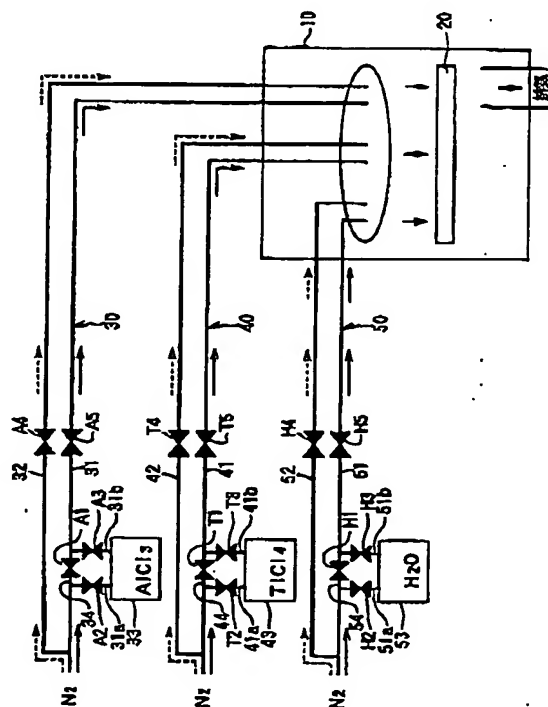
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 塩化アルミニウム、塩化チタン、水を気化した原料ガスを交互に反応炉10内に供給して、基板上に、酸化アルミニウムと酸化チタンとの交互積層薄膜を形成する薄膜の形成方法において、反応炉や原料ガス供給用通路内のパーティクルを低減する。

【解決手段】 反応炉10内へ供給するための原料ガス供給系30、40、50が各原料ガスに応じて複数個設けられており、これら各原料ガス供給系において、バルブA4、T4、H4とバルブA5、T5、H5とを切り替えることにより、原料ガス供給用通路31及び反応室の内部へ、圧力変動を発生させるように不活性ガスとしての窒素ガスをパルス状に供給可能となっている。そして、薄膜の形成工程の前に、この窒素ガスのパルス状供給を、各原料ガス供給系毎にタイミングをずらして順次実行する。



(2)

特開平13-234345

【特許請求の範囲】

【請求項1】 液体または固体材料を気化した原料ガスを、原料ガス供給用通路を通して、基板が設置された反応室内へ供給することにより、前記基板上に薄膜を形成する方法において、

前記薄膜の形成工程の前に、前記原料ガス供給用通路及び前記反応室の内部へ、圧力変動を発生させるように不活性ガスをパルス状に供給することにより、前記原料ガス供給用通路及び前記反応室内を清浄化する清浄工程を実行することを特徴とする薄膜の形成方法。

【請求項2】 前記原料ガスを前記反応室内へ供給するための原料ガス供給系が、複数個設けられており、前記清浄工程では、前記不活性ガスの供給を、前記各々の原料ガス供給系同士で、互いにタイミングをずらして行うことを特徴とする請求項1に記載の薄膜の形成方法。

【請求項3】 前記清浄工程では、前記不活性ガスの供給を、前記複数個の原料ガス供給系のうち反応性の高い組み合わせの原料ガス供給系同士で、互いにタイミングをずらして行うことを特徴とする請求項2に記載の薄膜の形成方法。

【請求項4】 前記原料ガス供給系は、還元性を有する原料ガスを供給する還元性ガス供給系と、酸化性を有する原料ガスを供給する酸化性ガス供給系とを備えるものであり、前記清浄工程では、前記不活性ガスの供給を、前記還元性ガス供給系と前記酸化性ガス供給系とで、互いにタイミングを分けて行うことを特徴とする請求項1に記載の薄膜の形成方法。

【請求項5】 前記還元性ガス供給系及び前記酸化性ガス供給系は、それぞれ、複数個設けられており、前記清浄工程では、前記不活性ガスの供給を、前記複数個の還元性ガス供給系同士及び前記複数個の酸化性ガス供給系同士で、それぞれまとめて行うことを特徴とする請求項4に記載の薄膜の形成方法。

【請求項6】 前記清浄工程では、前記不活性ガスの供給を、前記複数個の還元性ガス供給系同士の中、及び前記複数個の酸化性ガス供給系同士の中で、個々の供給系で互いにタイミングをずらして行うことを特徴とする請求項5に記載の薄膜の形成方法。

【請求項7】 前記清浄工程の後、前記反応室内へ清浄された前記基板を設置し、前記清浄工程と同様に前記不活性ガスの供給を行った後、前記基板上に付着したパーティクルの数を計測する工程を実行し、計測されたパーティクルの数が基準数よりも少ないときに、前記薄膜の形成工程を実行することを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1つに記載の薄膜の形成方法。

【請求項8】 前記基準数は、前記基板の単位面積1 cm²当たり、1 μm以上のパーティクルの数が1個以下であることを特徴とする請求項7に記載の薄膜の形成方

法。

【請求項9】 前記清浄工程を、前記薄膜の形成工程における前記原料ガス供給用通路の使用温度以上で行うことを特徴とする請求項1ないし8のいずれか1つに記載の薄膜の形成方法。

【請求項10】 前記清浄工程では、前記不活性ガスの供給により発生する圧力変動を、前記薄膜の形成工程における常用圧力変動値以上とすることを特徴とする請求項1ないし9のいずれか1つに記載の薄膜の形成方法。

【請求項11】 前記不活性ガスの供給において、そのパルスが0.1秒以上10分以下であることを特徴とする請求項1ないし10のいずれか1つに記載の薄膜の形成方法。

【請求項12】 原料容器内に収納された粉末状もしくは粒状の固体原料を気化した原料ガスを、基板が設置された反応室内へ供給することにより、前記基板上に薄膜を形成する方法において、前記薄膜の形成工程の前に、前記原料容器内へ、圧力変動を発生させるように不活性ガスをパルス状に供給することを特徴とする薄膜の形成方法。

【請求項13】 前記不活性ガスの供給により発生する圧力変動を、前記薄膜の形成工程における常用圧力変動値以上とすることを特徴とする請求項12に記載の薄膜の形成方法。

【請求項14】 前記不活性ガスの供給において、そのパルスが0.1秒以上10分以下であることを特徴とする請求項12または13に記載の薄膜の形成方法。

【請求項15】 前記原料容器内へ不活性ガスをパルス状に供給する工程の後であって前記薄膜の形成工程の前に、前記原料容器内の圧力を、前記薄膜の形成工程にて使用する圧力の±20 kPa以内に調整することを特徴とする前記請求項12ないし14のいずれか1つに記載の薄膜形成方法。

【請求項16】 前記原料容器内の圧力の調整を、前記薄膜の形成工程にて使用する前記原料容器の温度で行うことを特徴とする請求項15に記載の薄膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ALE（原子層エピタキシャル）法やCVD（化学的気相成長）法等、液体または固体材料を気化して反応室内へ供給し、薄膜を形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、例えば原料ガスとパージガスを交互に基板上に供給するALE（原子層エピタキシャル）法では、原料容器内に収納された液体材料または粉末状もしくは粒状の固体材料を気化して、これを原料ガスとし、この原料ガスを原料ガス供給用通路を通して、基板が設置された反応室（反応炉）内へ供給することにより、基板上に薄膜を形成するようにしている。

(3)

特開平13-234345

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の薄膜の形成方法においては、原料ガス供給用通路内での原料ガスの再固化、原料容器内からの粉末状の原料の飛散等によって、原料ガス供給用通路や反応室内にパーティクルが生じ、成膜が行われる基板上にパーティクルが発生するという問題が生じる。このパーティクルは、例えば絶縁体薄膜を形成した場合は、耐電圧の低下等、薄膜の性能を著しく低下させる。

【0004】そこで、本発明は上記問題に鑑み、液体または固体材料を気化して反応室内へ供給し、薄膜を形成する薄膜の形成方法において、原料ガス供給用通路や反応室内のパーティクルを低減することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、請求項1～請求項10記載の発明では、液体または固体材料を気化した原料ガスを、原料ガス供給用通路を通して、基板が設置された反応室内へ供給することにより、基板上に薄膜を形成する方法において、薄膜の形成工程の前に、原料ガス供給用通路及び反応室の内部へ、圧力変動を発生させるように不活性ガスをパルス状に供給することにより、原料ガス供給用通路及び反応室内を清浄化する清浄工程を実行することを特徴としている。

【0006】本発明によれば、薄膜の形成工程の前即ち成膜開始前に、圧力変動を発生させることにより、原料ガス供給用通路及び反応室内に存在するパーティクルを吹き飛ばすことができる。そのため、原料ガス供給用通路及び反応室内のパーティクルを低減することができる。

【0007】ここで、原料ガス供給系が複数個設けられている場合、不活性ガスの供給を、各々の原料ガス供給系において同時に行ったとする。すると、各系の原料ガス供給用通路に存在する異なる原料ガスのパーティクル同士が、同時に反応室内に導入され、互いに反応して新たなパーティクルを生成する可能性がある。

【0008】その点、請求項2の発明によれば、不活性ガスの供給を、各々の原料ガス供給系同士で互いにタイミングをずらして行うことを特徴としている。そのため、各々の原料ガスのパーティクルは、タイミングをずらして反応室内に導入され、新たに反応によって生成されるパーティクルを著しく低減することができる。

【0009】特に、請求項3の発明のように、複数個の原料ガス供給系のうち互いに反応性の高い組み合わせがある場合、不活性ガスの供給を、これら反応性の高い組み合わせの原料ガス供給系同士で、互いにタイミングをずらして行うようにすれば、請求項2の発明の効果をより確実に発揮することができる。

【0010】また、請求項4の発明は、原料ガス供給系が、還元性を有する原料ガスを供給する還元性ガス供給系と、酸化性を有する原料ガスを供給する酸化性ガス供

給系とを備える場合、清浄工程にて、不活性ガスの供給を、還元性ガス供給系と酸化性ガス供給系とで互いにタイミングを分けて行うことを特徴としている。それにより、互いに反応性の高い還元性ガスのパーティクルと酸化性ガスのパーティクルとの新たな反応によって生成されるパーティクルを著しく低減することができる。

【0011】さらに、請求項5の発明によれば、還元性ガス供給系及び酸化性ガス供給系が、それぞれ複数個ある場合、上記不活性ガスの供給を、それぞれ還元性ガス供給系同士、酸化性ガス供給系同士でまとめて行うことができる。そのため、請求項4の発明の効果を効率的に実現することができる。

【0012】また、請求項6の発明によれば、不活性ガスの供給を、複数個の還元性ガス供給系同士の中、複数個の酸化性ガス供給系同士の中において、個々の供給系で互いにタイミングをずらして行うことを特徴としている。それにより、請求項2の発明と同様の理由から、異なる原料ガスのパーティクル同士の新たな反応によって生成されるパーティクルを著しく低減することができる。

【0013】また、請求項7の発明では、清浄工程の後、反応室内へ清浄された基板を設置し、清浄工程と同様に不活性ガスの供給を行った後、基板上に付着したパーティクルの数を計測する工程を実行し、計測されたパーティクルの数が基準数よりも少ないときに、薄膜の形成工程を実行することを特徴としている。それによれば、清浄工程によるパーティクル低減の効果を、清浄された基板上に付着したパーティクルの数を計測することで、成膜開始前に確実に把握できる。

【0014】ここで、請求項7に記載の基準数は、基板の単位面積1cm²当たり、1μm以上のパーティクルの数が1個以下と設定できる（請求項8の発明）。また、請求項9の発明では、清浄工程を、薄膜の形成工程における原料ガス供給用通路の使用温度以上で行うことを特徴としている。それによって、原料ガスにより形成されたパーティクルを再気化させることができるため、原料ガス供給用通路内のパーティクルを圧力変動により吹き飛ばしやすくでき、効果的である。

【0015】また、請求項10の発明によれば、清浄工程における不活性ガスの供給により発生する圧力変動を、薄膜の形成工程における常用圧力変動値、即ち、成膜時に原料ガス供給用通路及び反応室内に加わる圧力変動値以上とできるため、より確実に、原料ガス供給用通路及び反応室内に存在するパーティクルを吹き飛ばすことができる。

【0016】また、請求項1ないし請求項10に記載の不活性ガスのパルス状供給は、不活性ガス供給用通路に設けたバルブの開閉等にて実行することができるが、そのバルブの開閉の切り替えに要する時間等や、圧力変動によるパーティクルを吹き飛ばす効果等を考慮すると、

(4)

特開平13-234345

そのパルスは短すぎても長すぎても実用的でなく、実用上、0.1秒以上10分以下であること（請求項11の発明）が好ましい。

【0017】また、液体または固体材料を気化して反応室内へ供給し薄膜を形成する薄膜形成方法においては、原料容器内に収納された粉末状もしくは粒状の固体原料を気化させ、このガスを原料ガスとして、反応室内へ供給する場合がある。このような場合、上述したように、原料容器内からの粉末状の原料の飛散等によるパーティクル発生の問題がある。請求項12～請求項16記載の発明は、このような場合における薄膜形成方法に係るものである。

【0018】即ち、請求項12～請求項16の発明では、原料容器内に収納された粉末状もしくは粒状の固体原料を気化した原料ガスを、基板が設置された反応室内へ供給することにより、基板上に薄膜を形成する方法において、薄膜の形成工程の前に、原料容器内へ、圧力変動を発生させるように不活性ガスをパルス状に供給することを特徴としている。

【0019】本発明によれば、成膜開始前に、圧力変動によって、原料容器内の小粒径もしくは軽く巻き上がりやすい原料を、原料容器内から吹き飛ばして取り除くことができるため、結果的に、原料ガス供給用通路及び反応室内のパーティクルを低減することができる。

【0020】ここで、請求項13の発明のように、不活性ガスの供給により発生する圧力変動を、薄膜の形成工程における常用圧力変動値以上とすることが好ましい。それにより、請求項10の発明と同様の理由から、請求項12の形成方法において、より確実に、原料容器内の小粒径もしくは軽く巻き上がりやすい原料を、原料容器内から吹き飛ばして取り除くことができるため、請求項12の効果を確実に発揮できる。

【0021】また、請求項12及び請求項13の形成方法においても、請求項11の発明と同様の理由から、パルス状の不活性ガスの供給は、そのパルスが0.1秒以上10分以下となるように行うことが好ましい（請求項14の発明）。

【0022】さらに、請求項15の発明では、原料容器内へ不活性ガスをパルス状に供給する工程の後であって薄膜の形成工程の前に、原料容器内の圧力を薄膜の形成工程にて使用する圧力の $\pm 20 \text{ kPa}$ 以内に調整することを特徴としている。それによれば、成膜開始直前の原料容器内の圧力を、成膜時に使用する圧力の $\pm 20 \text{ kPa}$ 以内にすることができる。

【0023】もし、成膜開始直前の原料容器内の圧力が成膜時に使用する圧力の $\pm 20 \text{ kPa}$ よりも大きいと、成膜時に原料容器を開放した際に、原料容器内にパーティクルが残っていた場合、このパーティクルが、該開放時における大きな圧力差によって、原料容器から原料ガス供給用通路や反応室へ出ていく可能性が大きい。その

点、本発明では、そのような問題を極力回避することができる。

【0024】ここで、原料容器内の圧力の調整は、薄膜の形成工程にて使用する原料容器の温度で行うこと（請求項16の発明）が好ましく、請求項15の発明の効果を確実に発揮することができる。なお、上記各発明でいう不活性ガスとは、希ガスや窒素ガス以外にも、薄膜形成に用いる原料ガスに対して反応性の低いガス、つまり反応に関与しないガスをも含む。

【0025】

【発明の実施の形態】（第1実施形態）本第1実施形態では、本発明の薄膜の形成方法を、ALE（原子層エピタキシャル）法に具体化したものとして説明する。図1に、本発明の第1実施形態に係るALE装置の概略構成図を示す。

【0026】このALE装置は、各バルブの切り替えによって、原料ガスである塩化アルミニウム（ AlCl_3 ）、塩化チタン（ TiCl_4 ）及び水（ H_2O ）を、交互に反応炉（反応室）10内に供給して、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）と酸化チタン（ TiO_2 ）とが交互に積層された薄膜を、基板20に形成するようにしたものである。

【0027】図1に示すALE装置においては、原料ガスを下流側の反応炉10内へ供給するための原料ガス供給系が、塩化アルミニウムガス供給系30、塩化チタンガス供給系40及び水供給系50の3個備えられている。各原料ガス供給系30～50は、それぞれ、上流側から窒素（ N_2 ）ガスをキャリアガスとして原料ガスを供給するための原料ガス供給用通路31、41、51と、反応炉10内をパージするために窒素ガスのみを供給するパージ用通路32、42、52との2系統の通路を有する。

【0028】また、各原料ガス供給系30～50において、原料ガス供給用通路31～51の途中部には、それぞれの原料ガスの源となる液体（塩化チタン、水）または固体材料（塩化アルミニウム）を収納する原料容器33、43、53が、介在して設けられている。また、各原料ガス供給用通路31～51には、原料容器33～53を通るラインをバイパスするバイパス通路34、44、54が設けられている。

【0029】ここで、各原料ガス供給用通路31～51のうち、バイパス通路34～54の上流側分岐部と原料容器33～53との間の通路を、原料容器上流側通路31a、41a、51aとし、原料容器33～53とバイパス通路34～54の下流側合流部との間の通路を、原料容器下流側通路31b、41b、51bとする。そして、これら各原料ガス供給系30～50には、次に述べるような各通路を開閉可能なバルブが設けられている。

【0030】即ち、各バイパス通路34～54の途中部に、第1のバルブA1、T1、H1が介在設定され、各

(5)

特開平13-234345

原料容器上流側通路31a～51aの途中部に、第2のバルブA2、T2、H2が介在設定され、原料容器下流側通路31b～51bの途中部に、第3のバルブA3、T3、H3が介在設定され、バージ用通路32～52の途中部に、第4のバルブA4、T4、H4が介在設定され、各原料ガス供給用通路31～51におけるバイパス通路34～54の下流側合流部と反応炉10との間に、第5のバルブA5、T5、H5が介在設定されている。

【0031】これら各バルブを用いた本ALE装置の薄膜形成工程における基本動作は、次のようである。本例では、反応炉10を真空ポンプ等にて排気しながら、反応炉10内に設置され所望温度に加熱された基板20に対して、塩化アルミニウムガス供給→窒素バージ→水供給→窒素バージの1サイクル（酸化アルミニウム形成サイクル）を複数回行い、酸化アルミニウムの1層を形成する。

【0032】次に、塩化チタンガス供給→窒素バージ→水供給→窒素バージの1サイクル（酸化チタン形成サイクル）を複数回行い、酸化チタンの1層を形成する。これら酸化アルミニウムと酸化チタンの層形成を、交互に繰り返すことにより、酸化アルミニウムと酸化チタンとが交互積層された薄膜（ATO膜）を形成する。

【0033】ここで、原料ガス（塩化アルミニウム、塩化チタン、水）を供給する場合には、各原料ガス供給系30～50において、バイパス通路の第1のバルブA1、T1、H1及びバージ用通路の第4のバルブA4、T4、H4を閉状態、残りの第2のバルブA2、T2、H2、第3のバルブA3、T3、H3、及び第5のバルブA5、T5、H5を開状態とする。

【0034】すると、各々、所定温度に保持された原料容器33～53内の原料が気化（蒸発または昇華）しているため、これら原料容器33～53内の原料ガスが、窒素ガス（キャリアガス）とともに原料ガス供給用通路31～51を通過して、反応炉10内に供給される。

【0035】一方、窒素バージを行う場合には、バージ用通路の第4のバルブA4、T4、H4のみを開状態とし、残りの第1～第3及び第5のバルブA1～A3、A5、T1～T3、T5、H1～H3、H5を閉状態とする。すると、窒素ガスのみがバージ用通路32～52を通過して、反応炉10内に供給される。この時、第2、第3のバルブA2、A3は閉としても良い。

【0036】このようにして、薄膜の形成工程が行われるのであるが、このような薄膜形成工程を行うにあたって、前回の基板への薄膜形成等によって、各原料ガス供給用通路31～51や反応炉10内には、上記したパーティクルが残存する可能性がある。本実施形態の薄膜の形成方法においては、このパーティクルを除去する目的で、薄膜の形成工程の前（即ち成膜開始前）に清浄工程を行う。

【0037】この清浄工程は、基本的には、原料ガス供

給用通路31～51及び反応炉10の内部へ、圧力変動を発生させるように不活性ガス（窒素ガス）をパルス状に供給するものである。具体的には、各原料容器33～53の温度及び基板20の温度を、室温に保持し、各通路31～51及び32～52の温度（配管温度）を、薄膜形成工程（成膜）時の設定温度に保持する。

【0038】その後、まず薄膜形成時は開とする第2及び第3のバルブA2、A3、T2、T3、H2、H3を閉じ、バイパス通路の第1のバルブA1、T1、H1を開く。これらのバルブA1～A3、T1～T3、H1～H3は、本清浄工程中は常時、この状態で保持する。また、反応炉10の排気も常時行う。

【0039】これによって、このALE装置の各原料供給系30～50において、不活性ガスである窒素ガスのみを、原料供給用通路31～51及び反応炉10等に流すことができる。また、バージ用通路の第4のバルブA4、T4、H4及び原料ガス供給用通路の第5のバルブA5、T5、H5は、まず、閉じておく。

【0040】次に、各バージ用通路の第4のバルブA4、T4、H4を開き、各原料供給系のバージ用通路32～52に、窒素ガスを3slmずつ流す。このときの窒素ガスの流れは、図1中の破線矢印に示され、原料ガス供給用通路31～51には流れない。

【0041】なお、窒素ガス流量は、この値で固定し、バージ用通路の第4のバルブA4、T4、H4と原料ガス供給用通路の第5のバルブA5、T5、H5とを切り替えることによって、同じ流量を各原料ガス供給用通路31～51、バージ用通路32～52に供給できるようになっている。

【0042】その後、各々の原料ガス供給用通路31～51および反応炉10等のクリーニングを行うために、窒素ガスのパルス状供給を行う。本実施形態では、互いに異なる種類の原料ガスを供給する原料ガス供給系30～50が、複数個設けられているため、窒素ガスの供給を、各々の原料ガス供給系30～50同士で、互いにタイミングをずらして行うようにしている。本例では、塩化アルミニウムガス供給系30、塩化チタンガス供給系40、水供給系50の順に、窒素ガスのパルス状供給を行うようにする。

【0043】まず、塩化アルミニウムガス供給系30において、第4のバルブA4を閉じ、第5のバルブA5を0.5秒間開く。第5のバルブA5を開く直前における第5のバルブA5下流側の原料ガス供給用通路31内は、反応炉10内の排気によって減圧状態となっている。そのため、第5のバルブA5を0.5秒間開くと、図1中の実線矢印に示す様に、窒素ガスは、原料ガス供給用通路31内をパルス状に流れる。

【0044】そのため、原料ガス供給用通路31及び反応炉10の内部には圧力変動が発生する。この圧力変動により、原料ガス供給用通路31及び反応炉10内に残

(6)

特開平13-234345

存するパーティクルを、吹き飛ばすことができるため、原料ガス供給用通路31及び反応炉10内のパーティクルを低減することができる。

【0045】この時の原料ガス供給用通路31（配管）内の圧力は、大きい方が好ましいが、例えば、第5のバルブA5の下流側に設置した流量調整バルブ（図示せず）で調整し、20kPaより大きくなるようにする。この圧力変動値は、上記流量調整バルブの他、通路を構成する配管径、不活性ガスの流量等により、調整が可能である。

【0046】こうして、塩化アルミニウムガス供給系30において、第4のバルブA4を閉じ、第5のバルブA5を0.5秒間開くことにより、窒素ガスのパルス状供給を0.5秒間行った後、第5のバルブA5を閉じるとともに第4のバルブA4を開く。

【0047】引き続き、塩化チタンガス供給系40において、上記同様、窒素ガスのパルス状供給を0.5秒間行う。即ち、塩化チタンガス供給系40における第5のバルブT5を0.5秒間開くと、図1中の実線矢印に示す様に、窒素ガスは、原料ガス供給用通路41内をパルス状に流れる。そして、0.5秒後、第5のバルブT5を閉じるとともに第4のバルブT4を開く。

【0048】さらに引き続き、水供給系50において、上記同様、窒素ガスのパルス状供給を0.5秒間行う。即ち、第5のバルブH5を0.5秒間開くと、図1中の実線矢印に示す様に、窒素ガスは、原料ガス供給用通路51内をパルス状に流れる。そして、0.5秒後、第5のバルブH5を閉じるとともにバルブ第4のH4を開く。

【0049】図2は、上記したバルブ動作による不活性ガス（窒素ガス）供給のタイミングを示したものである。図2から分かるように、原料ガス供給系30～50の第5のバルブA5、T5、H5をそれぞれ同時に開状態とせず、第5のバルブA5、T5、H5を順次、開状態とすることで、原料ガス供給系30～50毎にタイミングをずらして窒素ガスをパルスを供給している。

【0050】もし、窒素ガスの供給を、各原料ガス供給系30～50において同時に行ったとすると、各系の原料ガス供給用通路31～51に存在する異なる原料ガスのパーティクル同士または残留している原料ガスが、同時に反応炉10内に導入され、互いに反応して新たなパーティクルを生成する可能性がある。例えば、配管内に再固化して残留している塩化アルミニウムが、反応しやすい水と同時のタイミングで反応炉10内に供給され、気相で反応してパーティクルを形成する可能性がある。

【0051】しかし、本実施形態によれば、不活性ガスの供給を、各々の原料ガス供給系30～50同士で互いにタイミングをずらして行うため、圧力変動によって吹き飛ばされた各々の原料ガスのパーティクルは、タイミングをずらして反応炉10内に導入される。

【0052】そのため、新たに反応によって生成されるパーティクル（新規生成パーティクル）を著しく低減することができる。そして、この原料ガス供給系30～50に対する窒素ガスのパルス供給サイクルを、例えば3000回繰り返すことによって、各通路や反応炉10等のクリーニング効果が得られる。以上が、清浄工程である。

【0053】この清浄工程の後、基板20をセットし、薄膜形成工程を行っても良いが、本形成方法の好ましい形態として、さらに、薄膜形成工程の前に、次に述べるようなパーティクル計測工程を行う。まず、清浄工程の後、反応炉10内の基板設置位置に清浄された基板（清浄基板）20を設置し、上記清浄工程と同様に、窒素ガスのパルス供給サイクルを例えば1000回行う。

【0054】次に、清浄基板20に付着しているパーティクルの数を、公知のパーティクル測定カウンターを用いて計測し、該基板20の単位面積当たりの付着パーティクル数を求め、求められたパーティクル数が基準数よりも少ないときに、薄膜形成工程に移る。ここで、計測器の実用性能等を考慮すると、該基準数としては、基板20単位面積当たり、1 μ m以上のパーティクルの数が1個/cm²に設定することができる。

【0055】そして、この基準数以下になるのを確認した後に、薄膜形成工程（成膜）を開始し、本例においては、上記したATO膜（Al₂O₃/TiO₂積層膜）を形成する。このATO膜は、例えば、EL（エレクトロルミネッセンス）素子の絶縁層として用いられる。なお、パーティクル計測工程において、計測されたパーティクル数が基準数以上ならば、再度、清浄工程を行う。

【0056】ここで、図3は、本実施形態のATO膜（本発明品）の成膜後の1 μ m以上のパーティクル密度（個/cm²）を示すものである。なお、図3には、上記清浄工程を実施せず、且つ計測された1 μ m以上のパーティクル数が10個/cm²以上に相当する状態で成膜したATO膜（比較品）の成膜後のパーティクル密度も示してある。これから、本実施形態では、比較品と比べて、パーティクル密度が1桁小さく、成膜後のパーティクルを著しく低減できていることがわかる。

【0057】また、図4は、上記本発明品及び比較品と同様のATO膜における破壊電界強度（V/cm）を示したものである。これから、本実施形態によって、パーティクル低減による破壊電界強度の低下を防止できることがわかる。なお、上記した形成方法において記載した流量、サイクル数、温度、パルス時間等は、本実施形態の一例であり、これに限定されるものではない。

【0058】以上のように、本実施形態によれば、成膜開始前に、圧力変動を発生させることにより原料ガス供給用通路31～51及び反応炉10内のパーティクルを低減すること、窒素ガス（不活性ガス）の供給を各々の原料ガス供給系毎にタイミングをずらして行うことによ

(7)

特開平13-234345

り上記新規生成パーティクルを著しく低減すること、を主たる特徴としている。

【0059】さらに、本実施形態の好ましい形態によれば、清浄工程の後、薄膜の形成工程の開始前に、上記したパーティクル計測工程を実行するため、清浄工程によるパーティクル低減の効果を、清浄された基板上に付着したパーティクルの数を計測することで、成膜開始前に確実に把握できる。

【0060】また、清浄工程における原料ガス供給用通路31～51の温度（配管温度）を、薄膜の形成工程における原料ガス供給用通路の使用温度以上で行うことが好ましい。それによって、原料ガスにより形成されたパーティクルを再気化させることができるため、原料ガス供給用通路31～51内のパーティクルを圧力変動により吹き飛ばしやすくでき、効果的である。

【0061】ちなみに、上記例では、清浄工程における該配管温度を成膜時の設定温度としている。一例としては、例えば、塩化アルミニウムの原料ガス供給用通路31は120～150℃、塩化チタンの原料ガス供給用通路41は50～60℃、水の原料ガス供給用通路51は70～80℃、というように、各原料を気化させて原料ガスを発生させる温度よりも20℃程度高い温度にすることができる。

【0062】また、清浄工程における窒素ガス（不活性ガス）の供給により発生する圧力変動を、薄膜の形成工程における常用圧力変動値、即ち、成膜時に原料ガス供給用通路31～51及び反応炉10内に加わる圧力変動値以上とすることが好ましい。それにより、より確実に、原料ガス供給用通路31～51及び反応炉10内に存在するパーティクルを吹き飛ばすことができる。

【0063】（第2実施形態）上記第1実施形態では、ALE法により、塩化アルミニウム、塩化チタン、水の各原料ガスを交互に反応炉（反応室）内に供給して、酸化アルミニウムと酸化チタンとの交互積層膜を形成する例について述べた。

【0064】本第2実施形態は、複数個の原料ガス供給系のうち互いに反応性の高い組み合わせがある場合、上記清浄工程における不活性ガスの供給を、これら反応性の高い組み合わせの原料ガス供給系同士で互いにタイミングをずらして行うようにしたものである。

【0065】例えば、原料ガスがA、B、Cと3種類あり、これら各原料ガスに対応して3個の原料ガス供給系があり、ガスAとガスBとは反応性が高いが、ガスAとガスCとは反応性が低い場合を考える。この場合、反応性の高い原料ガスAとBのパーティクル同士が、同時に反応室へ供給されると、特に、上記新規生成パーティクルが発生しやすい。

【0066】そこで、少なくとも原料ガスAと原料ガスBの供給系における不活性ガス供給のタイミングをずらす。それにより、各原料ガスA及びBのパーティクル

は、タイミングをずらして反応室内に導入され、新規生成パーティクルを著しく低減することができる。

【0067】このような複数個の原料ガス供給系のうち互いに反応性の高い組み合わせがある例としては、例えば、還元性ガスであるトリメチルアルミニウムと酸化性ガスである水とから酸化アルミニウム膜を形成する例がある。この場合、原料ガスであるトリメチルアルミニウムガス供給系と水供給系とで、上記不活性ガスのパルス状供給のタイミングをずらして行うようにする。

【0068】次に、原料ガス供給系が、還元性ガスを供給する還元性ガス供給系と、酸化性ガスを供給する酸化性ガス供給系とを、それぞれ、複数個備えている場合について説明する。なお、この場合の例としては、例えば、EL素子の発光層等に使用される（ZnS, Mn）薄膜を形成する方法がある。この（ZnS, Mn）薄膜は、ジエチル亜鉛、硫化水素、塩化マンガン、の各原料ガスを反応室に供給して適宜反応させ形成されるものである。

【0069】図5は、このような還元性ガス供給系と酸化性ガス供給系とが、それぞれ複数個ある場合における不活性ガス供給のタイミングを示す図であり、図5では、還元性ガス供給系及び酸化性ガス供給系が、それぞれ4個ある場合を示している。図5において、G1～G4の4つは、原料ガスのうちの還元性ガスであり、G5～G8の4つは酸化性ガスである。

【0070】ここで、図示しないが、本実施形態の薄膜形成装置としては、上記図1に示した装置において、原料ガス供給系が、G1～G8の8個の異なる原料ガスに対応して、8個設けられた構成のものとすることができる。そして、各原料ガス供給系において、上記第1実施形態と同様に、パージ用通路のバルブ（図1の第4のバルブA4等に相当）と原料ガス供給用通路のバルブ（図1の第5のバルブA5等に相当）とを切り替えることにより、原料ガス供給用通路に不活性ガスをパルス状に供給し、圧力変動を発生可能となっている。

【0071】図5に示す例では、まず、還元性ガスG1～G4の供給系（還元性ガス供給系）と酸化性ガスG5～G8の供給系（酸化性ガス供給系）とで、不活性ガス（窒素ガス、希ガス等）の供給のタイミングを、互いに分けてずらして行っている。これにより、互いに反応性の高い還元性ガスのパーティクルと酸化性ガスのパーティクルとによる新規生成パーティクルを著しく低減することができる。

【0072】また、図5によれば、まず、4個の還元性ガス供給系（G1～G4）及び4個の酸化性ガス供給系（G5～G8）について、不活性ガスのパルス状供給を、それぞれ還元性ガス供給系同士、酸化性ガス供給系同士でまとめて行っている。これにより、還元性ガスと酸化性ガスとで不活性ガス供給のタイミングをずらす回数も少なくできるから、時間的な工程の効率化が図れ、

(8)

特開平13-234345

ずらし時間や流速誤差によるタイムラグ等が生じて、還元性ガスと酸化性ガスの両パーティクルが、同時に反応室へ導入されにくくなる。

【0073】例えば、G1、G5、G2、G6、……、というように、不活性ガスのパルス状供給を、還元性ガス供給系及び酸化性ガス供給系の1個毎に交互に行っても良いが、この場合、還元性ガスと酸化性ガスとで不活性ガス供給のタイミングをずらす回数が多くなる。すると、時間的に長くなるため効率的でなく、また、上記タイムラグ等により、還元性ガスと酸化性ガスの両パーティクルが、同時に反応室へ導入される可能性も大きくなってしまふ。

【0074】さらに、図5によれば、新規生成パーティクルの低減を、より確実なものとするために、まとめられた4個の還元性ガス供給系において、さらに、個々の供給系(G1～G4)毎に互いにタイミングをずらした形で、不活性ガス供給を行っている。このことは、まとめられた4個の酸化性ガス供給系(G5～G8)についても同様になっている。

【0075】なお、図5において、G1～G4の各供給系毎、及び、G5～G8の各供給系毎のタイミングのずらし期間K1に比べて、酸化性ガスG4と還元性ガスG5との間のタイミングのずらし期間K2は、長くなっている。これは、酸化性ガスと還元性ガスの組合せの方が、酸化性ガス同士または還元性ガス同士の組合せよりも、新規生成パーティクルが発生しやすいという点から、明らかである。また、図5では、不活性ガスのパルス状供給を、酸化性ガスの方をタイミング的に先に行っているが、還元性ガスの方を先に行っても良いことは明らかである。

【0076】また、本実施形態においても、上記したパーティクル計測工程を実行すること、清浄工程における配管温度を薄膜の形成工程における原料ガス供給用通路の使用温度以上で行うこと、清浄工程における不活性ガスの供給により発生する圧力変動を薄膜の形成工程における常用圧力変動値以上とすること、による効果は、同様に得られる。

【0077】(第3実施形態)液体または固体材料を気化して反応室内へ供給し薄膜を形成する薄膜形成方法においては、原料容器内に収納された粉末状もしくは粒状の固体原料を気化させ、このガスを原料ガスとして、反応室内へ供給する場合がある。このような場合、上述したように、原料容器内からの粉末状の原料の飛散等により、パーティクルが発生する。

【0078】本実施形態は、この問題を解決することにより、反応室や原料ガス供給用通路内のパーティクルを低減することを目的としたものである。例えば、上記第1実施形態における塩化アルミニウムがその例であり、図6に、この塩化アルミニウムの原料容器33の内部構造を模式的に示す。以下、固体原料を塩化アルミニウム

に限定するものではないが、この図6及び上記図1に沿って説明していくこととする。

【0079】この塩化アルミニウムは、原料容器33内に粉末状もしくは粒状の固体原料33aとして収納され、昇華により気化した原料ガスとなって、上記反応炉10へ供給される。ここで、本実施形態においては、薄膜の形成工程の前に、原料容器33内へ、圧力変動を発生させるように窒素ガス(不活性ガス)をパルス状に供給することを特徴としている。

【0080】具体的には、上記図1に示す塩化アルミニウムガス供給系30において、第2及び第3のバルブA2及びA3を開状態とし、第1のバルブA1を閉状態とする。このとき、原料容器33は、固体である塩化アルミニウムが昇華しない温度(例えば室温)とする。この状態で、第4のバルブA4と第5のバルブA5とを切り替えて、原料容器33を含む原料ガス供給用通路31内に、不活性ガスのパルス状供給を行い、圧力変動を発生させる。

【0081】すると、原料容器33内に存在する小粒径もしくは軽く巻き上がりやすい塩化アルミニウム33bを、原料容器33内から吹き飛ばすことができる。吹き飛ばされた塩化アルミニウム33bは、反応炉10を介して排気され、取り除かれる。よって、本実施形態によれば、薄膜の形成工程中(成膜中)前に、原料ガス供給通路31や反応炉(反応室)10に供給されるパーティクルの量を著しく低減できる。

【0082】特に、上記第1実施形態に示したALE法の場合には、成膜中も、窒素ガスをパルス状に供給するため、原料容器31内の圧力が変動し、原料容器31内の小粒径もしくは軽く巻き上がりやすい原料(本例では塩化アルミニウム)を、反応炉10に供給してしまうため、本実施形態を採用した場合の効果は大きい。また、本実施形態においても、上記第1実施形態と同様、不活性ガスの供給により発生する圧力変動を、薄膜の形成工程における常用圧力変動値以上とすることが好ましい。

【0083】また、本実施形態では、原料容器31内へ不活性ガス(窒素ガス)をパルス状に供給する工程の後であって薄膜の形成工程の前に、原料容器31内の圧力を薄膜の形成工程にて使用する圧力とほぼ同じ値に調整しておくことが好ましい。具体的には、成膜時に使用する圧力の±20kPa以内にとすること望ましい。例えば、原料容器31内へ不活性ガスをパルス状に供給するサイクルを複数回行う場合、最後のパルスによる圧力変動値を、成膜時に使用する圧力の±20kPa以内となるように、制御すればよい。

【0084】それによって、成膜開始時の圧力変動を低減でき、成膜開始時の圧力変動によって原料容器31内の小粒径もしくは軽く巻き上がりやすい原料33bが反応炉10に供給されてしまうことを、防止することができる。この圧力調整工程は、原料容器31の温度を、実

(9)

特開平13-234345

際に成膜時に使用する温度とした状態で行うことが好ましい。それによって、さらに、成膜開始時の圧力変動が大きくなる要因を取り除くことができる。

【0085】(他の実施形態)なお、上記第3実施形態と上記第1または第2実施形態とを組み合わせるものでも良い。つまり、例えば、薄膜の形成工程の前に、原料容器内へ不活性ガスをパルス状に供給する工程及び洗浄工程の両工程を、順次行うようにしても良い(これら両工程の実行順序は問わない)。

【0086】また、上記各実施形態において行われる不活性ガスのパルス状供給は、バルブの開閉の切り替えに要する時間等や、圧力変動によるパーティクルを吹き飛ばす効果等を考慮すると、そのパルスは短すぎても長すぎても実用的でなく、実用上は、0.1秒以上10分以下であることが好ましい。、このように、本発明は原料ガス供給用通路内及び反応室内に、パルス状に不活性ガスを供給し、圧力変動を意図的に起こし、これら通路や反応室内のクリーニングを効果的に行うことができる。そして、本発明は、上記したALE法、EL素子の発光層の成膜等以外にも、液体または固体材料を気化して反応室内へ供給し、薄膜を形成する方法一般に、適用可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施形態に係るALE装置の概略構成図である。

【図2】上記第1実施形態における不活性ガス供給のパルス動作タイミングを示す図である。

【図3】上記第1実施形態で成膜されたATO膜のパーティクル密度を示す図である。

【図4】上記第1実施形態で成膜されたATO膜の破壊電界強度を示す図である。

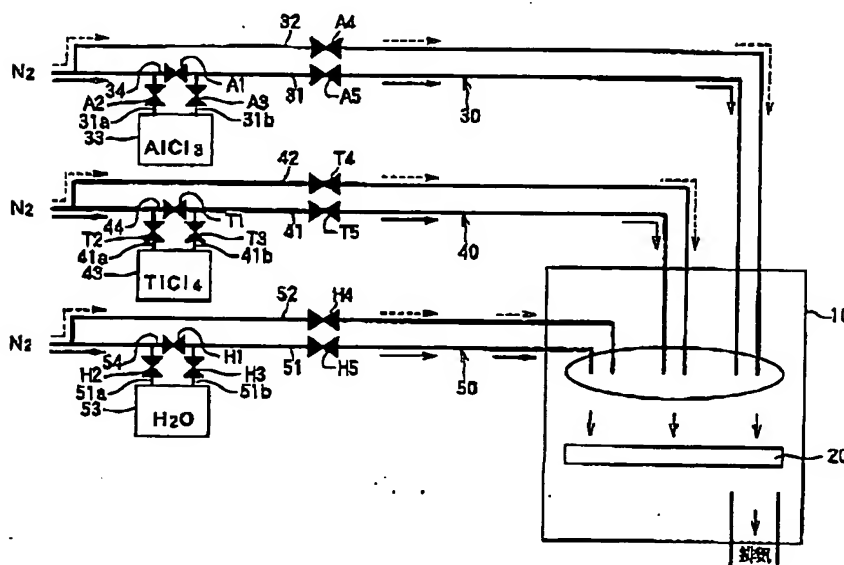
【図5】本発明の第2実施形態における不活性ガス供給のパルス動作タイミングを示す図である。

【図6】本発明の第3実施形態に係る原料容器の内部構成を模式的に示す図である。

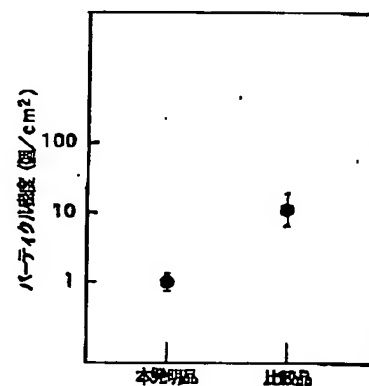
【符号の説明】

10…反応炉(反応室)、20…基板、30、40、50…原料ガス供給系、31、41、51…原料ガス供給用通路、31a、41a、51a…原料容器上流側通路、31b、41b、51b…原料容器下流側通路、32、42、52…バージ用通路、33、43、53…原料容器、34、44、54…バイパス通路、A1～A5、T1～T5、H1～H5…バルブ。

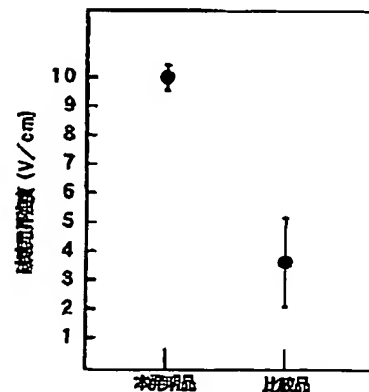
【図1】



【図3】



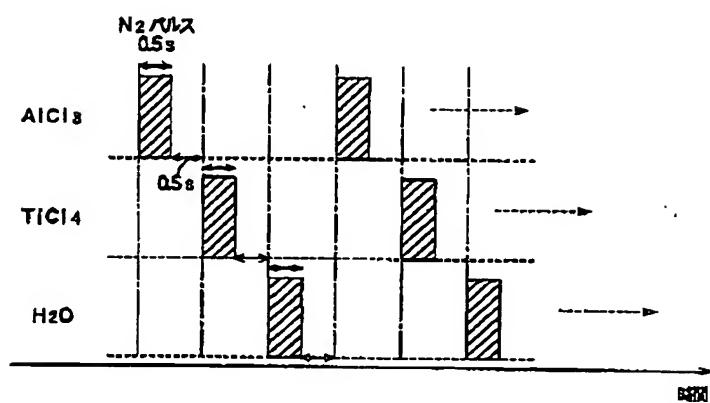
【図4】



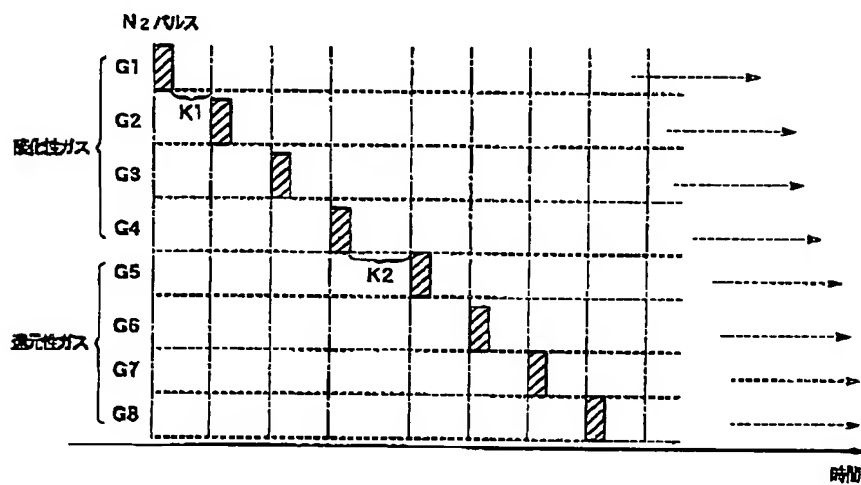
(10)

特開平13-234345

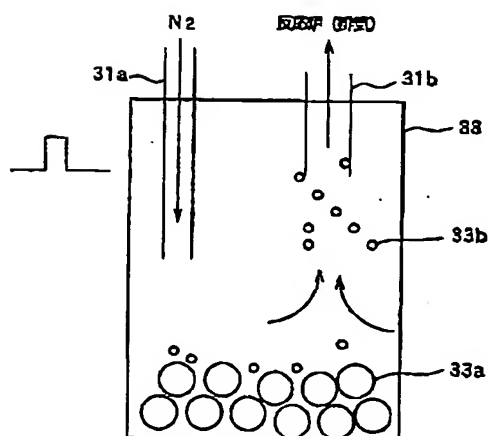
【図2】



【図5】



【図6】



(11)

特開平13-234345

フロントページの続き

(72) 発明者 片山 雅之
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内
(72) 発明者 宮地 栄
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内

Fターム(参考) 4G077 AA03 DB05 DB13 DB30 EG28
4K030 AA03 AA24 BA43 BA46 BB01
BB12 DA06 EA01 JA09 JA10
LA02 LA18
5F045 AB31 AB40 BB14 CA09 EB06
EB11 EE11 EE14 EE18 EE19
GB02